

Europäisches **Patentamt** 

European **Patent Office**  Office européen des brevets

REC'D 2 4 MAY 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application conformes à la version described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No. Demande de brevet nº

03405280.3

PRIORITY SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts; Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets p.o.

R C van Dijk

**BEST AVAILABLE COF** 



Anmeldung Nr:

Application no.: 03405280.3

Demande no:

Anmeldetag:

22.04.03 Date of filing:

Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. Klybeckstrasse 141 4057 Basel SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention: (Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung. If no title is shown please refer to the description. Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Pigment/Farbstoff-mischungen

In Anspruch genommene Prioriät(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s) revendiquée(s) Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/ Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of: filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL PT RO SE SI SK TR LI

#### Pigment/Farbstoff-Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein Nickel-Komplex-Pigment und einen Dispersionsfarbstoff sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung zum Färben oder Bedrucken von hydrophoben Fasermaterialien und zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel.

Die Verwendung von Nickel-Komplex-Pigmenten als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von Polyesterfasern ist beispielsweise aus der WO 02/057537 und der WO 02/055786 bekannt. Die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch gute allgemeine Echtheiten, insbesondere hohe Licht- und Nassechtheit aus.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich diese guten Eigenschaften durch den Zusatz von spezifischen Dispersionsfarbstoffen noch wesentlich verbessern lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend

- (A) mindestens ein Nickel-Komplex-Pigment und
- (B) mindestens einen Dispersions-Farbstoff der Formel (1) oder (2)

worin  $R_1$  Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest -NHCO- $R_6$  darstellt, worin  $R_6$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist.

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest W-R<sub>7</sub> bedeutet, worin W -NHCO- oder -Sund R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist,

R<sub>3</sub> Wasserstoff bedeutet,

R4 für Wasserstoff oder Hydroxy steht,

R<sub>5</sub> Wasserstoff ist, oder

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusammen den Rest der Formel

bilden, wobei die Ringe A und B unabhängig voneinander weitere

Substituenten tragen können,

R<sub>8</sub> für Wasserstoff oder -CO-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht, wobei der C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest durch

Carboxy substituiert sein kann, oder ein Rest  $R_{11}$   $R_{12}$  ist, worin  $R_{11}$ 

Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Hydroxy, Carboxy oder Halogen,  $R_{12}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen und  $R_{13}$  Wasserstoff oder  $C_2$ - $C_3$ -Alkyl sind oder, wenn  $R_{10}$  Halogen ist,  $R_{13}$  Methyl sein kann,

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Halogen darstellt,

R<sub>10</sub> Wasserstoff oder Halogenbedeutet, und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit der Maßgabe, dass  $R_9$ ,  $R_{10}$   $R_{11}$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  nicht alle gleichzeitig Wasserstoff sind.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Nickel-Komplex-Pigment (A) eine Verbindung der Formel (3)

$$R_{22} \xrightarrow{R_{23}} R_{14} \xrightarrow{R_{15}} R_{16} R_{17} = R_{18}$$

$$R_{21} \xrightarrow{R_{20}} O \xrightarrow{R_{16}} R_{18}$$

$$R_{18} = R_{18}$$

worin R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> unabhängig voneinander CN oder Halogen bedeuten oder zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder mit einer oder mehreren Nitro-, Cyano-, Hydroxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Amino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppen oder Halogenatomen substituierten aromatischen Ring bilden und

 $R_{16}$  bis  $R_{23}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OH, -COOH, CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> oder -NHCH<sub>3</sub> darstellen.

Alkylgruppen als Substituenten R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, als Bestandteil von –CO-Alkylgruppen R<sub>8</sub> oder als Substituent von gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Ringen sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclohexyl, sowie die dazugehörenden Isomeren.

Halogen ist Jod, Brom oder insbesondere Chlor.

Unter den fakultativen Substituenten der Ringe A und B sind vor allem Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy zu nennen. Diese können einmal oder mehrmals vorhanden sein.

Bevorzugte Nickel-Komplex-Pigmente der Formel (3) sind die Verbindungen der Formel (3a) und (3b)

$$R_{22}$$
 $R_{23}$ 
 $R_{24}$ 
 $R_{25}$ 
 $R_{26}$ 
 $R_{27}$ 
 $R_{16}$ 
 $R_{17}$ 
 $R_{18}$ 
 $R_{21}$ 
 $R_{22}$ 
 $R_{23}$ 
 $R_{24}$ 
 $R_{25}$ 
 $R_{27}$ 
 $R_{16}$ 
 $R_{17}$ 
 $R_{17}$ 
 $R_{18}$ 
 $R_{19}$ 
 $R$ 

worin  $R_{16}$  bis  $R_{23}$  die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und  $R_{24}$  bis  $R_{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OH, -COOH, CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> oder – NHCH<sub>3</sub> darstellen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (3a), worin  $R_{16}$  bis  $R_{23}$  Wasserstoff sind und Verbindungen der Formel (3b), worin  $R_{16}$  bis  $R_{27}$  Wasserstoff bedeuten.

Unter den Dispersionsfarbstoffen der Formel (1) sind die blauen Farbstoffe der Formeln (1a) – (1e) bevorzugt

$$CH_{S}$$

$$C$$

Ebenfalls bevorzugt sind unter den Dispersionsfarbstoffen der Formel (2) die Verbindungen der Formeln (2a) – (2k)

$$(2c), \qquad \qquad \begin{array}{c} & & & & \\ & &$$

Besonders bevorzugte Dispersionsfarbstoffe (B) sind die Verbindungen der Formeln (1a) und (2a).

Der Anthrachinonfarbstoff der Formel (2a) wird bevorzugt als Gemisch der isomeren Verbindungen (2a1), (2a2) und (2a3) eingesetzt:

Dabei liegen die isomeren Verbindungen (2a1), (2a2) und (2a3) vorzugsweise in etwa gleichen Mengen vor.

Die erfindungsgemäß verwendeten Nickel-Komplex-Pigmente (A) sind bekannt und beispielsweise in der WO 02/057537 und WO 02/055786 beschrieben.

Auch die Dispersionsfarbstoffe (B) sind bekannt, zum Beispiel aus der WO 02/051924 und der WO 02/051942.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich (c) ein Pigment der Formel (4) oder (5)

$$(4), \qquad 0 \xrightarrow{N^{+} \longrightarrow N \xrightarrow{HO}} \qquad (5).$$

Die Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) und (2) eignen sich auch zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen und insbesondere zusammen mit einem geeigneten gelben Farbstoff für das Trichromie-Färben.

Unter Trichromie ist die additive Farbmischung passend gewählter gelb- bzw. orange-, rotund blaufärbender Farbstoffe zu verstehen, mit denen jede gewünschte Nuance des sichtbaren Farbspektrums durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse der Farbstoffkomponenten eingestellt werden kann. Da die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl bei der Massefärbung als auch im Ausziehverfahren bzw. Thermosolverfahren verwendet werden können, lassen sich Metamerie-Effekte vermeiden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden daher Zusammensetzungen enthaltend als Dispersions-Farbstoff (B) eine Trichromie-Mischung enthaltend mindestens einen blaufärbenden Farbstoff der oben angegebenen Formeln (1a) – (1e), mindestens einen rotfärbenden Farbstoff der oben angegebenen Formeln (2a) – (2k) und den gelbfärbenden Farbstoff der Formel (6)

Der Farbstoff der Formel (6) ist lange bekannt (C.I. Solvent Yellow 163) und kommerziell erhältlich.

Besonders bevorzugt sind Trichromie-Mischungen enthaltend den blaufärbenden Farbstoff der Formel (1a), den rotfärbenden Farbstoff der Formel (2a) und den gelbfärbenden Farbstoff der Formel (6)

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können zum Färben und Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen gefärbt oder bedruckt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auf die Textilmaterialien erfolgt nach bekannten Färbeverfahren. Beispielsweise färbt man Polyesterfasermaterialien im Ausziehverfahren aus wässriger Dispersion in Gegenwart von üblichen anionischen oder nicht-ionischen Dispergiermitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C. Cellulose-2¹/₂ -acetat färbt man vorzugsweise zwischen ungefähr 65 bis 85°C und Cellulosetriacetat bei Temperaturen bis zu 115°C. Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können auch gut zum Färben von Polyester-Mischgeweben, wie beispielsweise Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben nach dem Thermosolverfahren, im Auszieh- und Continueverfahren und für Druckverfahren. Das Ausziehverfahren ist bevorzugt. Das Flottenverhältnis ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform abhängig. Es kann jedoch innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, liegt aber vorzugsweise zwischen 1:6 bis 1:25.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.

Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu werden die Farbstoffe vermahlen, so dass ihre Teilchengröße im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten und Färbebäder herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginate, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere oder Polyvinylalkohole.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen verleihen den genannten Materialien, vor allem dem Polyestermaterial, egale Farbtöne von sehr guten Gebrauchsechtheiten, wie vor allem gute Lichtechtheit, insbesondere eine sehr gute Heisslichtechtheit, sowie eine hohe Nassechtheit wie Wasser- Schweiss- und Waschechtheit.

Besonders hohe Lichtechtheiten lassen sich erzielen, wenn den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zusätzlich UV-Absorber enthalten.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel dar. Das Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Farbstoff-Zusammensetzung miteinander vermischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit der Farbstoff-Zusammensetzung erfolgt beispielsweise derart, dass man die Farbstoff-Zusammensetzung diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch die Farbstoff-Zusammensetzung im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit der beigemischten Farbstoff-Zusammensetzung wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen der Farbstoff-Zusammensetzung kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise eine pulverförmige Farbstoff-Zusammensetzung und ein granuliertes oder pulvriges hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen der Farbstoff-Zusammensetzung ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässiger gefärbte Substrate erhalten werden können.

Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbmittels in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben der erfindungsgemäßen Farbstoff-Zusammensetzung auch weitere Farbstoffe oder andere Farbmittel in beliebigen Mengen zuzufügen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen wie z.B. Füllmitteln oder Siccativen.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen insbesondere in Form von Fasern. Bevorzugte, erfindungsgemäß einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante ≥ 2,5, insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester und Polyamid. Ganz besonders bevorzugt sind lineare aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure und Glykolen, insbesondere Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTT) oder

Polybutylenterephthalat (PBTP); ferner Polycarbonate, z.B. solche aus  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, oder Polymere auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

#### Beispiel 1:

100 g Polyestergewebe werden in eine Flotte, enthaltend0,0037 g des Farbstoffes der Formel (2a),0,169 g des Farbstoffes der Formel (1a),0,561 g des Nickel-Komplex-Pigments der Formel (3b1),

1 g Ammoniumsulfat und

0,5 g/l eines handelsüblichen Dispergiermittels,

in 1000 ml deionisiertem Wasser,

welche mit 80%-iger Ameisensäure auf pH-Wert von 4,0 – 5,0 eingestellt ist, bei Raumtemperatur eingetaucht. Die Flotte wird dann zuerst mit einer Aufheizrate von 1°C/Minute auf 135°C aufgeheizt. Nach 30 Minuten bei 135°C wird die Flotte auf 40°C abgekühlt, das gefärbte Polyestergewebe mit Wasser gewaschen und in einem Bad, enthaltend 5 ml/l 30%-iger Natriumhydroxidlösung, 2 g/l 85%-iger Natriumdithionitlösung und 1 g/l eines handelsüblichen Waschmittels während 20 Minuten bei 70 - 80°C reduktiv gereinigt. Anschliessend wird die fertiggestellte Färbung mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine mittelgraue Färbung mit ausgezeichneter Lichtechtheit und sehr guter Trocken- und Nassechtheit.

#### Patentansprüche:

- 1. Zusammensetzung enthaltend
  - (A) mindestens ein Nickel-Komplex-Pigment und
  - (B) mindestens einen Dispersions-Farbstoff der Formel (1) oder (2)

worin R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest -NHCO-R<sub>6</sub> darstellt, worin R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist.

 $R_2$  Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest W-R<sub>7</sub> bedeutet, worin W -NHCO- oder -S- und R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist,

R<sub>3</sub> Wasserstoff bedeutet,

R4 für Wasserstoff oder Hydroxy steht,

R<sub>5</sub> Wasserstoff ist, oder

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusammen den Rest der Formel

Substituenten tragen können,

R<sub>8</sub> für Wasserstoff oder -CO-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht, wobei der C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest durch

Carboxy substituiert sein kann, oder ein Rest
$$-CO - R_{13} - R_{$$

Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Hydroxy, Carboxy oder Halogen,  $R_{12}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen und  $R_{13}$  Wasserstoff oder  $C_2$ - $C_3$ -Alkyl sind oder, wenn  $R_{10}$  Halogen ist,  $R_{13}$  Methyl sein kann,

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Halogen darstellt,

 $R_{10}$  Wasserstoff oder Halogen bedeutet, und n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht, mit der Maßgabe, dass  $R_9$ ,  $R_{10}$   $R_{11}$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  nicht alle gleichzeitig Wasserstoff sind.

 Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend als Nickel-Komplex-Pigment (A) eine Verbindung der Formel (3)

$$R_{22} \xrightarrow{R_{23}} R_{14} \xrightarrow{R_{15}} R_{16} R_{17}$$

$$R_{21} \xrightarrow{R_{20}} O \xrightarrow{N_1^{2+}} N \xrightarrow{R_{15}} R_{16}$$

$$R_{19} \xrightarrow{R_{18}} R_{18}$$
(3),

worin R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> unabhängig voneinander CN oder Halogen bedeuten oder zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder mit einer oder mehreren Nitro-, Cyano-, Hydroxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Amino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppen oder Halogenatomen substituierten aromatischen Ring bilden und R<sub>16</sub> bis R<sub>23</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OH, -COOH, CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> oder –NHCH<sub>3</sub> darstellen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2 enthaltend als Nickel-Komplex-Pigment (A) eine Verbindung der Formel (3a) oder (3b)

$$R_{22}$$
 $R_{23}$ 
 $R_{24}$ 
 $R_{25}$ 
 $R_{26}$ 
 $R_{27}$ 
 $R_{18}$ 
 $R_{18}$ 
 $R_{19}$ 
 $R_{19}$ 

worin  $R_{16}$  bis  $R_{23}$  die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und  $R_{24}$  bis  $R_{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OH, -COOH, CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> oder – NHCH<sub>3</sub> darstellen.

- 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3 enthaltend als Nickel-Komplex-Pigment (A) eine Verbindung der Formel (3a), worin R<sub>16</sub> bis R<sub>23</sub> Wasserstoff sind oder eine Verbindung der Formel (3b), worin R<sub>16</sub> bis R<sub>27</sub> Wasserstoff bedeuten.
- 5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend als Dispersions-Farbstoff (B) mindestens eine Verbindung der Formeln (1a) (1e)

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend als Dispersions-Farbstoff (B) mindestens eine Verbindung der Formeln (2a) – (2k)

(2a),

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend zusätzlich (c) ein Pigment der Formel (4) oder (5)

$$(4), \qquad 0 \qquad N = 0$$

$$(5).$$

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend als Dispersions-Farbstoff (B) eine Trichromie-Mischung enthaltend mindestens einen blaufärbenden Farbstoff der Formeln (1a) – (1e) gemäß Anspruch 5, mindestens einen rotfärbenden Farbstoff der Formeln (2a) – (2k) gemäß Anspruch 6 und den gelbfärbenden Farbstoff der Formel (6)

- 9. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien.
- 10. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel.

#### **Zusammenfassung**

#### Eine Zusammensetzung enthaltend

- (A) mindestens ein Nickel-Komplex-Pigment und
- (B) mindestens einen Dispersions-Farbstoff der Formel (1) oder (2)

worin  $R_1$  Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest -NHCO- $R_6$  darstellt, worin  $R_6$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist,  $R_2$  Wasserstoff, Hydroxy oder einen Rest W- $R_7$  bedeutet, worin W -NHCO- oder -S- und  $R_7$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl ist,  $R_3$  Wasserstoff bedeutet,  $R_4$  für Wasserstoff oder Hydroxy steht,  $R_5$ 

Wasserstoff ist, oder R₃ und R₄ zusammen den Rest der Formel bilden

wobei die Ringe A und B unabhängig voneinander weitere Substituenten tragen können,  $R_8$  für Wasserstoff oder -CO- $C_2$ - $C_6$ -Alkyl steht, wobei der  $C_2$ - $C_6$ -Alkylrest durch Carboxy

substituiert sein kann, oder ein Rest 
$$R_{11}$$
  $R_{12}$  ist, worin  $R_{11}$  Wasserstoff,

 $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Hydroxy, Carboxy oder Halogen,  $R_{12}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen und  $R_{13}$  Wasserstoff oder  $C_2$ - $C_3$ -Alkyl sind oder, wenn  $R_{10}$  Halogen ist,  $R_{13}$  Methyl sein kann,  $R_9$  Wasserstoff oder Halogen darstellt,  $R_{10}$  Wasserstoff oder Halogenbedeutet, und n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit der Maßgabe, dass  $R_9$ ,  $R_{10}$   $R_{11}$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  nicht alle gleichzeitig Wasserstoff sind, eignen sich zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien und zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потикв.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.